

Rec'd 07 JUL 2005

Gas-phase method total density polyvinyl high-efficiency catalyst

Patent number: CN1223267
Publication date: 1999-07-21
Inventor: XIAO MINGWEI (CN); CHAI ZIXIAO (CN); YE XIAOFENG (CN)
Applicant: CHINA PETROCHEMICAL CORP (CN)
Classification:
- international: C08F110/02; C08F4/645; C08F2/34
- european:
Application number: CN19980110608 19980114
Priority number(s): CN19980110608 19980114; US19990353046 19990713

Also published as:

US6303716 (B)

Report a data error he

Abstract of CN1223267

The present invention relates to a high-effective solid catalyst for producing theoretical density polyethylene by gas-phase polymerization. The preparation method for said catalyst includes the followir steps: it uses commercially available magnesium dust as initiation material, and firstly, the nascent state magnesium halide is formed, then, in the presence of electron donor, said magnesium halide, titanium-contained halide and alkylaluminium compound are reacted to produce complex, then the complex is carried on the treated silicon dioxide, heated and dried to obtain the main body component of said solid catalyst, and said main body component and catalyst promotor organic metal compound are together formed into the invented polyethylene catalyst. Said catalyst possesses the advantages of simple preparation, stable polymerization reaction, uniform exothermal reaction, non-caking, high polymerization activity and good product form, etc.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide**BEST AVAILABLE COPY**

X₁ → Ref-3.17.19

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl.⁶

C08F110/02

C08F 4/645 C08F 2/34

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98110608.0

[43]公开日 1999 年 7 月 21 日

[11]公开号 CN 1223267A

[22]申请日 98.1.14 [21]申请号 98110608.0

[71]申请人 中国石油化工集团公司

地址 100029 北京市朝阳区惠新东街甲 6 号

共同申请人 化学工业部上海化工研究院

[72]发明人 肖明威 柴子晓 叶晓峰

余世炯 张则群

[74]专利代理机构 上海化工专利事务所

代理人 高式群

权利要求书 3 页 说明书 9 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 气相法全密度聚乙烯高效催化剂

[57]摘要

一种气相法聚合生产全密度聚乙烯的高效固体催化剂。该催化剂以市售镁粉为起始物,先生成新生态卤化镁,再在给电子体的存在下与含钛卤化物和烷基铝化合物反应生成络合物,然后将之负载到处理过的二氧化硅上,加热干燥得到固体催化剂主体组分,该催化剂主体组分和助催化剂有机金属化合物共同组成本发明的聚乙烯催化剂。该催化剂具有制备简便、聚合反应平稳、放热均匀、不易结块、聚合活性高、氢调敏感、共聚能力强、产品颗粒形态好的优点。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1、一种用于气相法聚合生产全密度聚乙烯的高效固体催化剂，它由催化剂主体组份和助催化剂两部分组成，其特征在于：

(1) 将二氧化硅放在流化床中，通入载气，逐步升温到 $500\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，保持 $2 \sim 12$ 小时，降至室温，备用；也可以再将上述处理过的二氧化硅和烷烃类溶剂混和，搅拌成淤浆，再加入少量烷基铝化合物，烷基铝化合物的用量为 $\text{Al}:\text{SiO}_2 = (0.1 \sim 10):1$ （重量比），室温下搅拌 $0.5 \sim 4$ 小时后，加热蒸出烷烃类溶剂，得到流动性极佳的二氧化硅载体；所述的烷基铝化合物是三乙基铝、三异丙基铝、三异丁基铝、三正辛基铝、三(2-乙基)己基铝；所述的烷烃类溶剂脂肪族烃类、脂环烃类及芳香烃类，可以是正戊烷、异戊烷、正己烷、正辛烷、环己烷、苯、1,2-二氯乙烷等；所述的流化床中通入的载气是空气、氮气、氩气中的一种，

(2) 在氮气保护下，镁粉与卤代烷烃 (RX) 在烷烃类溶剂中， $10\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时，反应 $0.5 \sim 10$ 小时，制得新生态卤化镁；新生态卤化镁的结构式为 $(\text{RMgX})_p(\text{MgX}_2)_q$ ，其中 $p:q = (0 \sim 1.0):1.0$ （摩尔比）， R 是含 $3 \sim 12$ 个碳原子的烷基基团， X 是卤素；所述的烷烃类溶剂是脂肪族烃类、脂环烃类及芳香烃类，可以是正戊烷、异戊烷、正己烷、正辛烷、环己烷、苯、1,2-二氯乙烷等；所述的卤代烷烃 (RX) 是氯代丙烷、氯代正丁烷、氯代异丁烷、氯代异戊烷，

(3) 将按上述步骤(2)制得的新生态卤化镁在给电子体的存在下，同含钛卤化物及烷基铝化合物进行络合反应，反应温度是 $20\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，搅拌反应 $0.5 \sim 10$ 小时，加入的烷基铝化合物: 含钛卤化物: 新生态卤化镁 = $(0.5 \sim 5.0):1:(2.0 \sim 10)$ （摩尔比），然后将之负载到按上述步骤(1)制得的二氧化硅载体上，搅拌反应 $0.5 \sim 8$ 小时，反应温度是

20 ~ 80 °C, 然后在 75 °C 下蒸出作为溶剂的部分给电子体, 最终控制给电子体占催化剂主体组份中的量为 2 ~ 30% (重量), 这样得到催化剂的主体组份, 催化剂主体组份中各种主要元素的组成比例为 Ti:Mg:Cl=1: (2.0 ~ 10.0): (4 ~ 20) (摩尔比); 所述的给电子体是至少含有一个氧、硫、氮、硅或磷原子的有机化合物, 是含 3 ~ 8 个碳原子的脂肪族或芳香族的醚、酯、胺、醇, 可以是一种或几种的混合物; 所述的含钛卤化物是通式为 $Ti(OR^m)_mCl_{4-m}$ 的化合物, 其中 R^m 是含有 3 ~ 4 个碳原子的烷基基团, $m = 0 \sim 4$; 所述的烷基铝化合物是三乙基铝、三异丙基铝、三异丁基铝、三正辛基铝、三(2-乙基)己基铝、一氯二乙基铝、二氯一乙基铝、氯化二异丙基铝、倍半氯化乙基铝、倍半氯化丁基铝,

(4) 催化剂主体组份和助催化剂共同组成聚乙烯高效催化剂, 可直接用于气相法乙烯聚合, 助催化剂与催化剂主体组份的配比是 $Al:Ti = (30 \sim 300):1$ (摩尔比); 也可以先将一部分助催化剂和催化剂主体组份进行预活化, 然后再与其余的助催化剂一起参与气相聚合反应, 预活化时, 助催化剂的加入量控制在 $Al:Ti = (1 \sim 10):1$ (摩尔比), 在 20 ~ 100 °C 下搅拌反应 0.5 ~ 2 小时; 所述的助催化剂是有机锌、有机镁或有机铝化合物中的一种或几种的混合物。

2、根据权利要求 1 所述的聚乙烯高效催化剂, 其特征是: 所述的二氧化硅在流化床中的处理温度是 600 ~ 700 °C, 保持 3 ~ 10 小时, 降至室温备用。

3、根据权利要求 1 所述的聚乙烯高效催化剂, 其特征是: 将处理过的二氧化硅和烷烃类溶剂混和, 搅拌成淤浆, 加入少量烷基铝化合物, 烷基铝化合物的用量是 $Al:SiO_2 = (0.2 \sim 8):1$ (重量比)。

4、根据权利要求 1 所述的聚乙烯高效催化剂, 其特征是: 所述的烷烃类溶剂是含有 5 ~ 10 个碳原子的脂肪族烃类化合物, 可以是正戊

烷、异戊烷、正己烷、正辛烷等。

5、根据权利要求1所述的聚乙烯高效催化剂，其特征是：所述的新生态卤化镁结构式为 $(RMgX)_p(MgX_2)_q$ ，其中 $p:q = (0.05 \sim 0.8):1$ （摩尔比），X 是氯。

6、根据权利要求1所述的聚乙烯高效催化剂，其特征是：所述的给电子体是二乙醚、四氢呋喃、乙酸乙酯、苯甲酸乙酯、磷酸三丁酯、异丁醇、N,N-二甲基甲酰胺等的一种或几种的混合物。

7、根据权利要求1所述的聚乙烯高效催化剂，其特征是：所述的给电子体含量最终占催化剂主体组份中的量是 5 - 25%（重量）。

8、根据权利要求1所述的聚乙烯高效催化剂，其特征是：所述的助催化剂是有机铝化合物，可以是三乙基铝、一氯二乙基铝、三异丁基铝、三正己基铝等的一种或几种的混合物。

9 根据权利要求1所述的聚乙烯高效催化剂，其特征是：所述的含钛卤化物是四氯化钛、钛酸丁酯、甲氧基三氯化钛、丁氧基三氯化钛等。

10、根据权利要求1所述的聚乙烯高效催化剂，其特征是助催化剂与催化剂主体组份的配比是 $Al:Ti = (50 \sim 250):1$ （摩尔比）。

11、根据权利要求1所述的聚乙烯高效催化剂，其特征是将助催化剂和催化剂主体组份预活化时，助催化剂的加入量是 $Al:Ti = (2 \sim 5):1$ （摩尔比），并在 30 - 80 °C 下搅拌反应 0.5 - 1 小时。

说 明 书

气相法全密度聚乙烯高效催化剂

本发明涉及了一种适用于气相法聚合生产全密度聚乙烯的高效固体催化剂以及这种催化剂的制备方法。

自70年代聚乙烯高效催化剂开发成功以来, 20多年来聚乙烯催化剂的研究有了长足的进步, 并在催化剂的组成方面形成了铬系高效催化剂、Ziegler-Natta系高效催化剂及茂金属系高效催化剂三大体系。而其中的Ziegler-Natta系高效催化剂以其优良的性能在催化剂领域中占有很重要的地位, 其制备的方法也由早期的研磨法、悬浮浸渍法, 发展到目前的化学反应法。聚乙烯的生产工艺在近几年中也不断出新, 其中的气相法合成聚乙烯工艺因其设备投资少、能耗低、产品性能优异、经济效益高而被广泛采用。近年来, 由于各种新型催化剂的不断涌现, 更使这一工艺方法得以迅速发展。关于这类催化剂的制备方法, 已有不少专利发表。

例如美国专利(US4, 497, 904)中, 是采用丁基辛基镁为原料与氯代丁烷反应制得球形氯化镁作为气相法催化剂的载体, 然后再将含钛卤化物与之反应, 制得的催化剂有较窄的粒径分布, 能完全适用于气相法合成工艺。其缺点是二烷基镁原料难以获得。美国专利(US4, 438, 019)中介绍, 将镁粉、四氯化钛、钛酸丙酯和氯代丁烷反应, 制得用于烯烃聚合的催化剂; 虽然此催化剂初活性高, 但聚合过程往往容易产生过热点。为解决此缺点, 美国专利(US4, 894, 424)中介绍了在催化剂制备过程中加入适量水分来钝化催化剂, 降低聚合反应初速度, 防止过热点的产生, 但这类催化剂的制备过程过于复杂, 需要严格控制加入的水量来钝化催化剂。

美国专利(如 US4, 349, 648, US4, 302, 565, US4, 302, 566)都是以硅胶作为催化剂的载体, 由无水氯化镁与四氢呋喃和四氯化钛反应, 制得的络合物浸渍在硅胶上, 然后干燥成流动性好的催化剂主体, 经烷基铝活化后可作为气相法乙烯聚合的催化剂。这类催化剂初活性特别高, 在聚合过程中往往会引起热点而产生爆聚结块。

本发明的目的是提供一种新型的气相法聚合生产全密度聚乙烯的高效固体催化剂。该催化剂是以市售镁粉为起始物, 先生成新生态卤化镁, 再在给电子体存在下, 与含钛卤化物和烷基铝化合物共同反应形成络合物, 然后将之负载到处理过的二氧化硅上, 加热干燥形成固态催化剂主体组份。该催化剂主体组份与助催化剂有机金属化合物共同构成本发明的聚乙烯高效固体催化剂。该催化剂制备操作简单, 用于乙烯气相聚合过程中, 具有反应平稳、放热均匀、不易结块、聚合活性高、氢调敏感、共聚能力强的特点, 可以生产高、中、低密度聚乙烯产品, 产品颗粒形态好。

为了实现该目的, 本发明的聚乙烯高效固体催化剂采用如下方法制备。本发明所提及的催化剂由催化剂主体组份和助催化剂组成。制备方法如下:

(1) 二氧化硅载体的处理:

将二氧化硅放置在流化床中, 通入载气, 载气是空气、氮气或氩气中的一种, 气体流量为起始流化流量的 3 ~ 10 倍, 逐步升温进行热处理。处理条件为: 温度控制在 500 ~ 800 °C, 保持 2 ~ 12 小时, 最好是 600 ~ 700 °C, 保持 3 ~ 10 小时, 冷却后倒出备用。也可以再将上述处理过的二氧化硅和烷烃类溶剂混合, 烷烃类溶剂可以是脂肪烃、脂环烃及芳香烃等, 如正戊烷、异戊烷、正己烷、正辛烷、环戊烷、环己烷、苯、1,2-二氯乙烷, 最好是含有 5 ~ 10 个碳的脂肪族烃类, 搅拌成淤浆, 再加入烷基铝化合物进行后处理, 烷基铝化合物的加入量控制

在 $Al:SiO_2 = (0.1 \sim 10):1$ (重量比), 最好是 $(0.2 \sim 8):1$ (重量比), 室温下搅拌 0.5 ~ 4 小时后, 加热蒸出烷烃类溶剂, 得到流动性极佳的二氧化硅载体。

(2) 新生态卤化镁的制备:

在氮气保护下, 将市售的镁粉在烷烃类溶剂中与卤代烷烃 (RX) 进行反应, 反应温度控制在 $10 \sim 100^\circ C$, 最好是 $20 \sim 80^\circ C$; 反应时间 0.5 ~ 10 小时, 最好是 1 ~ 8 小时, 反应完成后制得新生态卤化镁。用清洁的烷烃类溶剂洗涤所得的新生态卤化镁几次, 干燥使之成固态备用。

在新生态卤化镁中含有一定量的烷基卤化镁 ($RMgX$), 其结构式为 $(RMgX)_p(MgX_2)_q$, 其中 $p:q = (0 \sim 1.0):1.0$ (摩尔比), 最佳是 $(0.05 \sim 0.8):1.0$ (摩尔比), R 是含有 3 ~ 12 个碳的烷基基团, X 是卤素, 最好是氯。

烷烃类溶剂可以是脂肪烃、脂环烃及芳香烃等, 如正戊烷、异戊烷、正己烷、正辛烷、环戊烷、环己烷、苯、1,2-二氯乙烷, 最好是含有 5 ~ 10 个碳的脂肪族烃类化合物。

卤代烷烃 (RX) 可以是氯代丙烷、氯代正丁烷、氯代异丁烷、氯代异戊烷等。

(3) 含钛催化剂主体组份的制备:

将按上述步骤(2)制得的新生态卤化镁, 溶于给电子体中, 加入含钛卤化物和烷基铝化合物, 搅拌升温进行反应制得络合物。含钛卤化物是边搅拌边加入到反应器中, 反应温度是 $20 \sim 80^\circ C$; 反应时间控制在 0.5 ~ 10 小时, 最好是 1 ~ 8 小时, 各物质的用量为烷基铝化合物: 卤化钛: 卤化镁 = $(0.5 \sim 5.0):1:(2.0 \sim 10)$ (摩尔比)。反应完成后, 将按步骤(1)制成的二氧化硅载体加入到以上的络合物中, 升温到 $20 \sim 80^\circ C$, 最好是 $30 \sim 70^\circ C$, 搅拌反应 0.5 ~ 8 小时, 最好是 0.5 ~ 4

小时。最后在 75 °C 条件下蒸出作为溶剂的给电子体，得到催化剂主体组份。其中给电子体在催化剂主体组份中所占的比例是 2 ~ 30% (重量)，最好是 5 ~ 25% (重量)。

最终得到的催化剂主体组份中各主要元素的组成比例是 $\text{Ti}:\text{Mg}:\text{Cl} = 1:(2.0 \sim 10.0):(4.0 \sim 20)$ (摩尔比)。

反应中所用的给电子体是至少含有一个氧、硫、氮、硅或磷原子的有机化合物，其在常温下必须是液态，可以是含有 3 ~ 8 个碳原子的脂肪族或芳香族的醚、酯、胺、醇等，如二乙醚、四氢呋喃、乙酸乙酯、苯甲酸乙酯、磷酸三丁酯、异丁醇、N,N-二甲基甲酰胺等，给电子体可以单独使用或混合使用。

烷基铝化合物可以是三乙基铝、三异丙基铝、三异丁基铝、三正辛基铝、三(2-乙基)己基铝、一氯二乙基铝、二氯一乙基铝、氯化二异丙基铝、倍半氯化乙基铝、倍半氯化丁基铝等。

含钛卤化物是符合通式 $\text{Ti}(\text{OR}^m)_m\text{Cl}_{4-m}$ 的物质，其中 R^m 是含有 3 ~ 4 个碳原子的烷基基团， $m = 0 \sim 4$ ，如四氯化钛、钛酸丁酯、甲氧基三氯化钛、丁氧基三氯化钛等。

(4) 催化剂主体组份的活化：

按上述步骤得到的催化剂主体组份在进行乙烯气相聚合以前，需要加入适量的助催化剂以使催化剂主体组份完全活化。催化剂主体组份和助催化剂共同组成本发明的聚乙烯高效催化剂。助催化剂可选用一种或几种有机金属化合物的混合物，例如：有机锌、有机镁、有机铝化合物等，最好是有机铝化合物，如三乙基铝、一氯二乙基铝、三异丁基铝、三正己基铝等。助催化剂与催化剂主体组份的配比是 $\text{Al}:\text{Ti} = (30 \sim 300):1$ (摩尔比)，最佳为 $(50 \sim 250):1$ (摩尔比)。上述聚乙烯高效催化剂可直接用于气相法乙烯聚合。

在完全活化以前，也可先将一部分助催化剂和催化剂主体组份进行

预活化。预活化时助催化剂的加入量控制在 $Al:Ti = (1 \sim 10):1$ (摩尔比), 最好是 $(2 \sim 5):1$ (摩尔比)。预活化时的温度为 $20 \sim 100^\circ C$, 搅拌反应 $0.5 \sim 2$ 小时, 最好为 $30 \sim 80^\circ C$, 搅拌反应 $0.5 \sim 1$ 小时。

本发明所提及的高效催化剂可直接应用在气相法聚乙烯的生产中, 聚合温度是 $80 \sim 115^\circ C$, 最好是 $90 \sim 100^\circ C$; 聚合压力是 $1.0 \sim 2.0 MPa$ 。

如需生产低密度聚乙烯, 则可加入共聚单体来调节产物的密度。通常的共聚单体是含有 $3 \sim 8$ 个碳原子的脂肪族 α -烯烃。适用的 α -烯烃有丙烯、丁烯-1、戊烯-1、己烯-1、4-甲基戊烯-1、庚烯-1及辛烯-1。最好的 α -烯烃是丁烯-1和己烯-1。加入共聚单体后, 可制得密度由 $0.910 \sim 0.960$ 克/毫升的聚乙烯产品。

为调节聚合物的熔融指数, 可加入链转移剂进行调节。适用的链转移剂为氢气, 或者是在催化剂中加入二乙基锌。通入的氢气分压在 $10\% \sim 50\%$ 间调节可制得熔融指数 $MI_{2.16}$ 在 $0 \sim 60$ 克/10分钟之间的聚乙烯产品。

本发明的聚乙烯高效共同催化剂聚合活性高, 一般可达 $4000 \sim 10000$ 克聚乙烯/克催化剂 (聚合压力为 $2.0 MPa$)。聚合反应平稳, 容易操作。

本发明的聚乙烯高效共同催化剂具有以下优点:

1. 催化剂制备工艺简便, 操作容易, 完全适用于工业生产和应用。
2. 催化剂中采用了新生态卤化镁, 用于乙烯聚合时, 催化活性高、放热平稳、容易操作、不易结块。
3. 催化剂的共聚性能优良, 氢调敏感, 所得聚乙烯产品细粉少。

下面以实施例进一步说明本发明, 但并不意味着限制本发明。

实施例 1:

A. 催化剂中二氧化硅载体的处理:

将 116 克二氧化硅置于流化床中, 用空气作载气, 升温到 700 °C, 维持 8 小时, 逐渐冷却至常温后, 得到流动性极好的二氧化硅载体, 备用。

B. 催化剂主体组份的制备:

(1) 在一个带有搅拌器、冷凝器、滴液漏斗及加热装置的 500 毫升玻璃反应器中, 加入 150 毫升正己烷和 3 克镁粉, 在 20 °C 下, 边搅拌边将 35 毫升氯代正丁烷缓慢加入到反应器中, 升温至 40 °C, 维持反应 12 小时, 得到黑色的新生态氯化镁固体悬浮液。该新生态氯化镁的结构式为 $\text{MgCl}_2(\text{MgBuCl})_{0.3}$ 。将己烷蒸干得到新生态氯化镁固体。

(2) 在反应器中分别加入四氢呋喃 300 毫升、上述步骤 (1) 中所得新生态氯化镁固体、三乙基铝 1 毫升及四氯化钛 3.9 毫升, 边搅拌边将反应温度升到 70 °C。

(3) 将按步骤 A 制得的二氧化硅载体加到上述的反应溶液中, 升温到 75 °C, 搅拌 2 小时, 蒸出四氢呋喃。蒸出过程中取样分析固体组份, 当四氢呋喃残余量为 5% 时, 停止蒸馏, 得到催化剂主体组分。然后, 加入己烷 800 毫升、一氯二乙基铝 10.6 毫升、三乙基铝 21.9 毫升, 升温到 75 °C, 搅拌 1 小时, 蒸出己烷, 得到经过预活化的固体催化剂主体组份。

C. 聚合反应:

在 ϕ 100 毫米、高 1500 毫米的流化床中进行聚合反应。先在流化床反应器中加入经烘干的 100 克基料, 助催化剂三乙基铝 0.8 毫升, 以及上述经预活化的催化剂主体组份 0.2 克, 反应时总压 1.0 MPa, 聚合气体组成为: 乙烯 55 %、 H_2 30 %、丁烯 15 %, 升温到 100 °C, 反应 4 小时, 得到白色聚乙烯。称量所得产品为 528 克, 产品经测算熔融指数 $\text{MI}_{2.16}$ 为 16.74 克/10 分钟, 密度为 0.922 克/厘米³, 聚合效率约 2640

克聚乙烯/克催化剂。

实施例 2:

A. 催化剂中二氧化硅载体的处理方法同实施例 1。

B. 催化剂主体组份的制备:

(1) 新生态卤化镁的制备同实施例 1。

(2) 在反应器中加入四氢呋喃 300 毫升, 将 6.6 毫升钛酸丁酯及 2.5 毫升四氯化钛滴加入反应器, 滴加时同时进行搅拌, 反应温度保持在 60 °C, 反应 3 小时, 冷却备用。

(3) 反应方法同实施例 1, 但催化剂主体组份不经过预活化。

C. 聚合反应:

在 ϕ 100 毫米、高 1500 毫米的流化床中进行聚合反应。先在流化床反应器中加入经烘干的 100 克基料、助催化剂三乙基铝 0.8 毫升、以及上述催化剂主体组份 0.2 克, 反应时载气总压 1.0 MPa, 聚合气体组成为: 乙烯 80 %、 H_2 20 %, 升温到 115 °C, 反应 4 小时, 得到白色聚乙烯。称量所得产品为 433 克, 产品经测算熔融指数 $MI_{2.16}$ 为 1.15 克/10 分钟, 密度为 0.956 克/厘米³, 堆积密度为 0.34 克/厘米³, 聚合效率约 2165 克聚乙烯/克催化剂。

实施例 3:

催化剂主体组份制备中的步骤 (3) 中添加给电子体苯甲酸乙酯 2.34 克, 其余同实施例 1。聚合反应结果见表一。

实施例 4:

催化剂主体组份制备中的步骤 (3) 添加给电子体磷酸三丁酯 4.24 毫升, 其余同实施例 1。聚合反应结果见表一。

实施例 5:

催化剂主体组份制备中的步骤(3)添加给电子体二甲基甲酰胺 1.14 克, 其余同实施例 1。聚合反应结果见表一。

实施例 6:

催化剂主体组份制备中的步骤(1)氯代正丁烷的加入量由 35 毫升改为 26 毫升, 得到新生态氯化镁的结构式为 $\text{MgCl}_2(\text{MgBuCl})_{0.5}$, 其余同实施例 1。聚合反应结果见表一。

实施例 7:

催化剂主体组份制备中的步骤(1)中, 反应温度由 40 °C 改为 35 °C, 得到新生态氯化镁的结构式为 $\text{MgCl}_2(\text{MgBuCl})_{0.4}$, 其余同实施例 1。聚合反应结果见表一。

实施例 8:

催化剂主体组份制备中的步骤(3)中, 蒸出过程中控制催化剂主体组份中四氢呋喃的含量为 20 %, 其余同实施例 1。聚合反应结果见表一。

实施例 9:

催化剂二氧化硅载体处理时, 控制温度为 500 °C, 并维持 12 小时。冷却后将二氧化硅载体加到 500 毫升含 6.31 毫升三乙基铝的己烷溶液中, 然后蒸出己烷, 得到流动性极好的二氧化硅载体。其余条件同实施例 1。聚合反应结果见表一。

表一

98.02.05

实施例	聚 合 结 果		
	聚 合 效 率 克聚乙烯/克催化剂	产 品 性 能	
		密 度 克/厘米 ³	熔融指数 MI _{2.16} 克/10 分钟
3	2500	0.928	25.5
4	2000	0.925	14.4
5	2400	0.940	10.4
6	3800	0.931	9.7
7	3500	0.937	12.3
8	2200	0.921	20.0
9	4010	0.935	12.0

实施例 10:

采用按实施例 1 制得的催化剂主体组份,其他聚合反应条件和方法同实施例 1, 改变聚合气体的组成进行实验, 结果见表二。

表二

试 验 号	聚 合 条 件					聚 合 结 果		
	压力 MPa	温度 ℃	原料气组成%			聚合效率 克聚乙烯/ 克催化剂	产 品 性 能	
			氢气	乙烯	丁烯-1		密度 克/厘米 ³	熔融指数 MI _{2.16} 克/10 分钟
1	1.0	105	50	50	—	2200	0.960	6.8
2	1.0	105	60	40	—	1980	0.958	9.7
3	1.0	100	50	25	25	2500	0.922	102
4	1.0	100	40	40	20	4000	0.921	67.5
5	1.0	100	30	50	20	4350	0.922	18.0
6	1.0	100	10	80	10	5020	0.938	3.9

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.